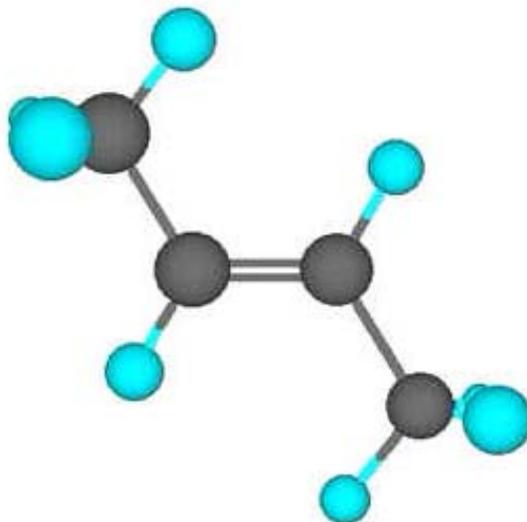


ORGANISCHE CHEMIE

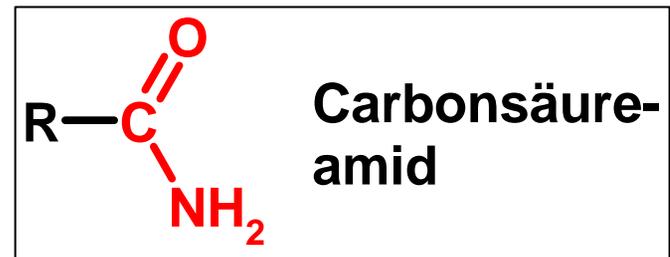
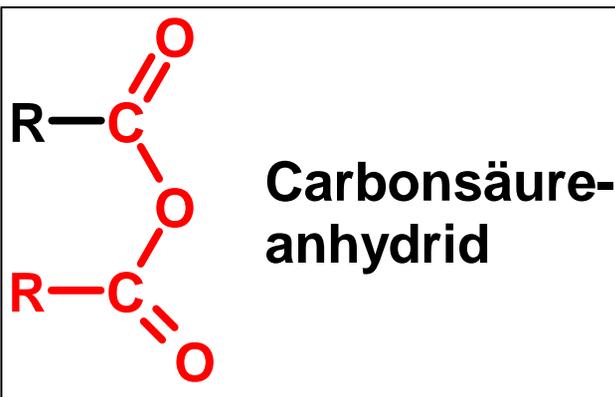
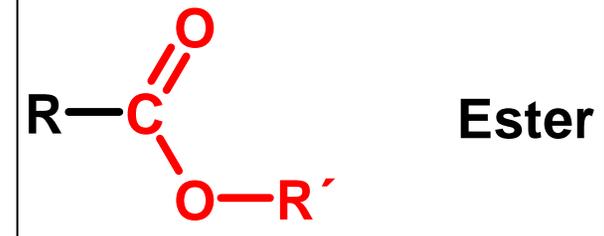
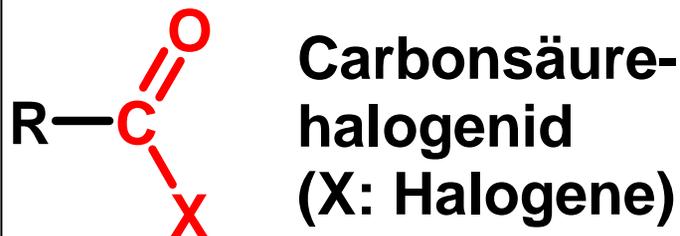
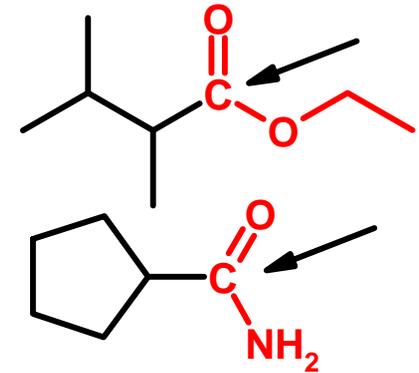


Carbonsäurederivate:

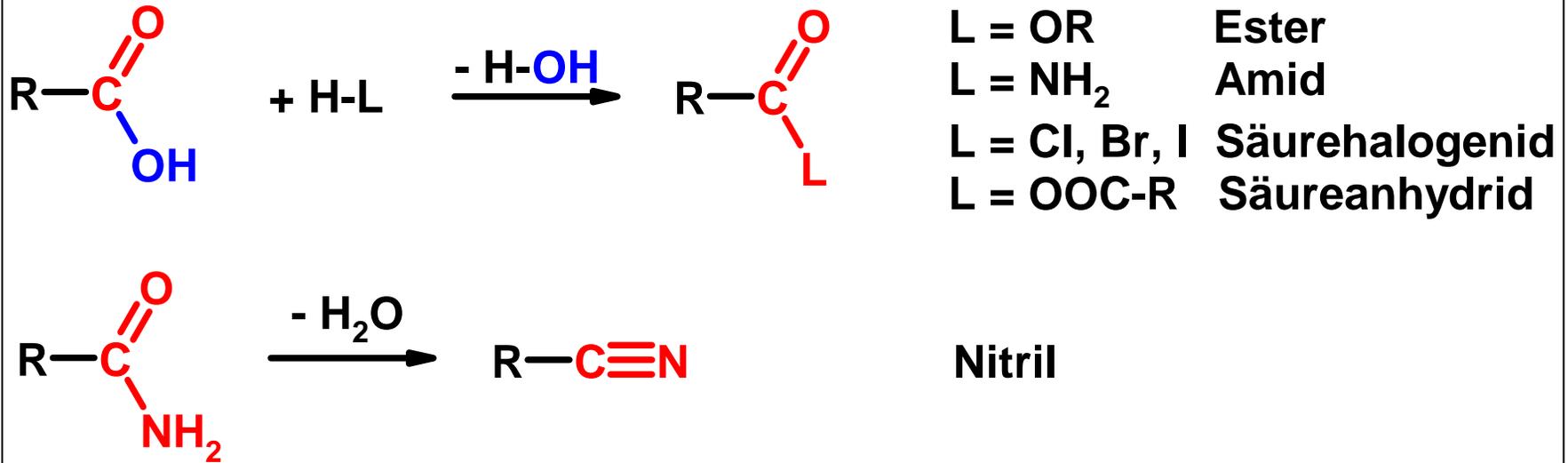
Ester, Amide, Nitrile, Halogenide, Anhydride

Carbonsäurederivate

- abgeleitet von organischen Säuren
- lassen sich zu Säuren hydrolysieren
- funktionelle Gruppen: **-COOR (Ester)**, **-CONH₂ (Amid)**, **-CO-OCOR (Anhydrid)**, **-COCl (Halogenid)**, oder **-CN (Nitril)**



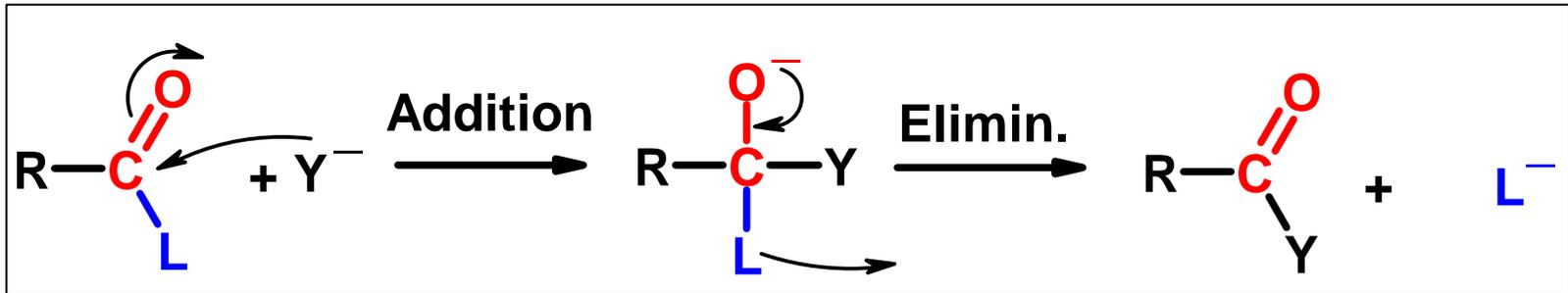
Bildung von Carbonsäurederivaten



Carbonsäureester	= Säure + Alkohol - Wasser
Carbonsäureamid	= Säure + Amin - Wasser
Carbonsäureanhydrid	= 2 x Säure - Wasser
Carbonsäurehalogenid	= Säure + HCl (HBr, HI, HF) - Wasser
Carbonsäurenitril	= Säure + Amin - 2 x Wasser = Amid - Wasser

Die **Bildung von Carbonsäurederivaten** ist die **Umkehrung der Hydrolyse** (Verseifung). Katalysatoren bzw. **wasserentziehende Mittel** sind erforderlich.

Allgemeine Reaktion der Carbonsäurederivate

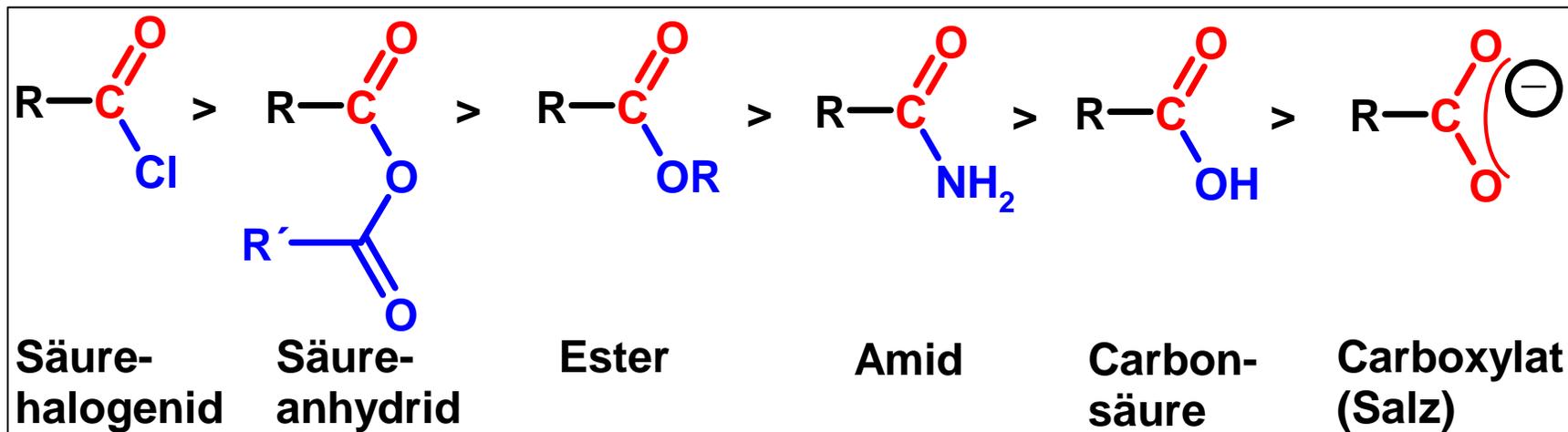


Die Carbonsäurederivate reagieren generell in einem zweistufigen Mechanismus:

- Addition von Nucleophilen an die C-O-Doppelbindung
- Eliminierung.

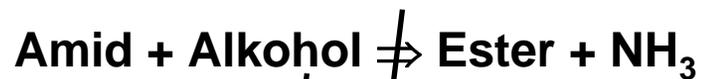
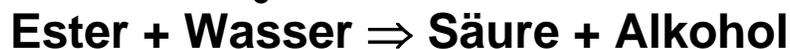
Es entsteht ein **neues Carbonsäurederivat** oder die Carbonsäure.

Reaktionsfähigkeit der Carbonsäurederivate



In einer unkatalysierten Reaktion läßt sich aus dem reaktiveren Carbonsäurederivat immer ein weniger reaktives bilden, nicht jedoch umgekehrt.

Beispiele:

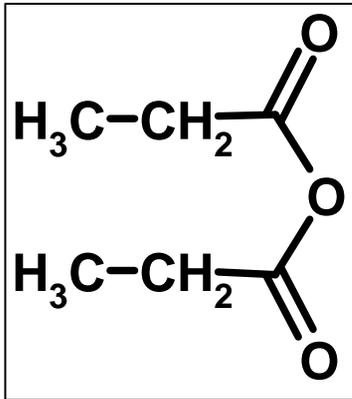


Carbonsäurehalogenide und -anhydride

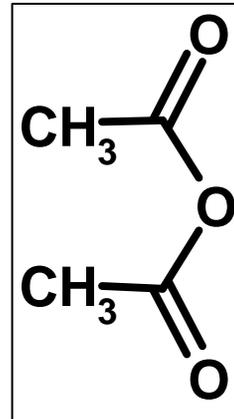
- Carbonsäurederivate mit der **höchsten Reaktivität**
- Ausgangsstoffe für Ester und Amide
- reagieren spontan mit Alkoholen, Aminen, Wasser

Nomenklaturregeln

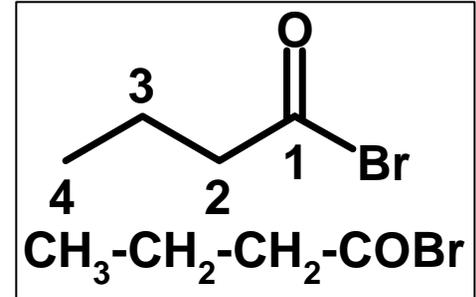
- 1) Benennung der Carbonsäure
- 2) **Endung -halogenid** (-fluorid, -chlorid, -bromid, -iodid) bzw. **Endung -anhydrid**



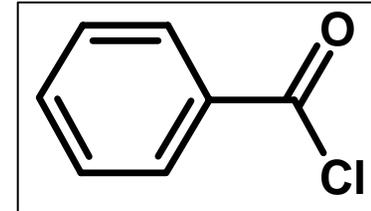
Propansäureanhydrid



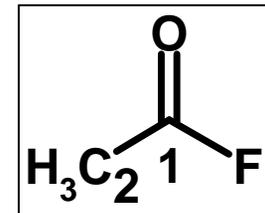
Essigsäureanhydrid
Acetanhydrid



Butansäurebromid



Benzoessäurechlorid
(Benzoylchlorid)

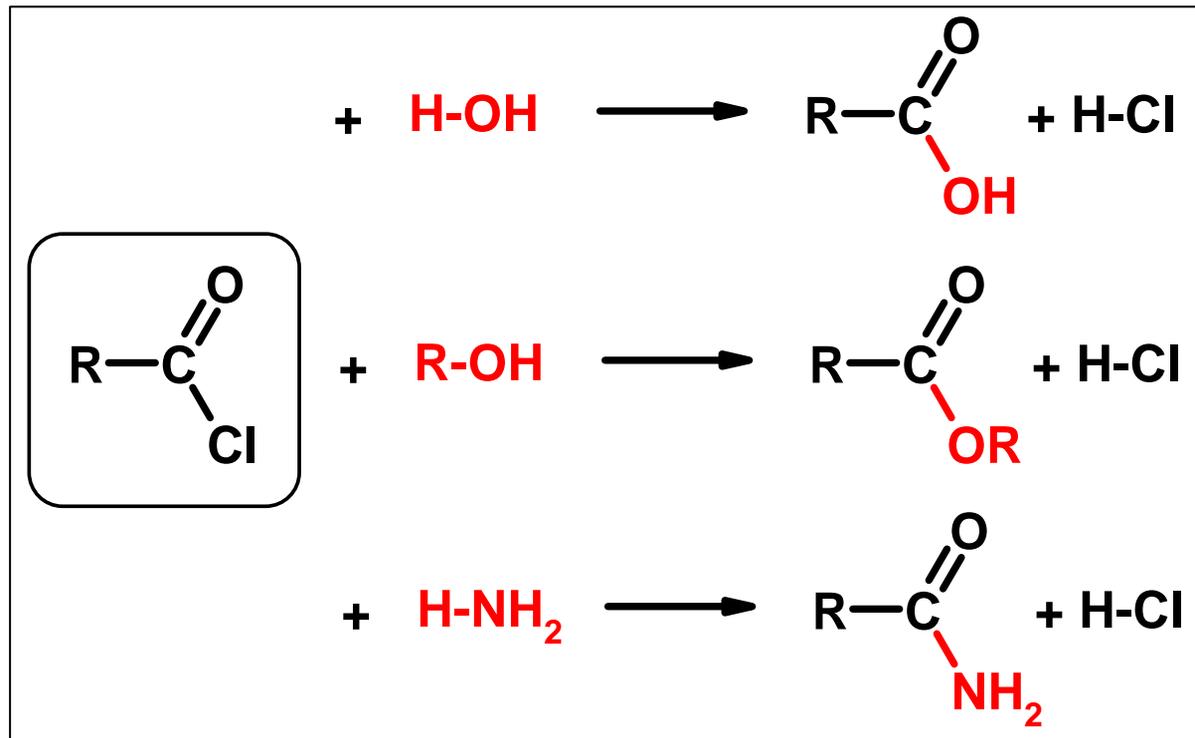


Essigsäurefluorid
(Acetylfluorid)

Reaktionen von Halogeniden und Anhydriden

Carbonsäurehalogenide ergeben (wie Carbonsäureanhydride):

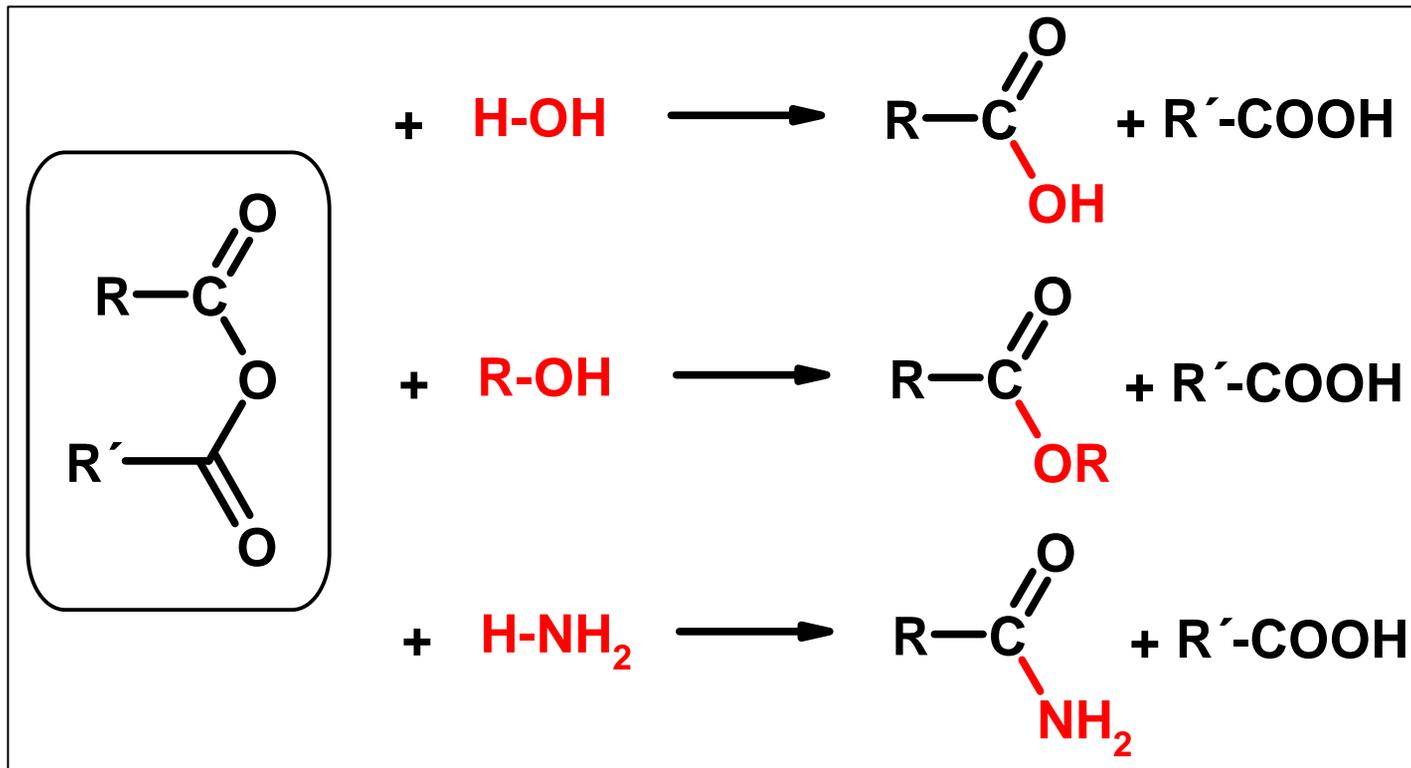
- Carbonsäuren durch **Hydrolyse** (H-OH)
- Ester durch **Alkoholyse** (R-OH)
- Amide durch **Ammonolyse** (H-NH₂, R-NH₂)



Reaktionen von Halogeniden und Anhydriden

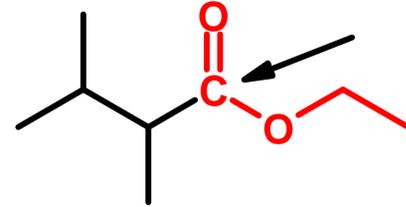
Carbonsäureanhydride ergeben (analog zu den Säurehalogeniden):

- Carbonsäuren durch **Hydrolyse** (H-OH)
- Ester durch **Alkoholyse** (R-OH)
- Amide durch **Ammonolyse** (H-NH₂, R-NH₂)



Carbonsäureester (Ester)

- Derivate aus Carbonsäure und Alkohol
- weitverbreitete Substanzklasse
- Siedepunkte niedriger als die der freien Säure (keine H-Brücken)



Vorkommen und Verwendung von Estern

Alle tierischen und pflanzlichen **Fette und Öle** sind Tri-Ester aus dem dreiwertigen Alkohol **Glycerin** (1,2,3-Propantriol) und **langkettigen Carbonsäuren** (~C10-C20, gesättigt oder ungesättigt).

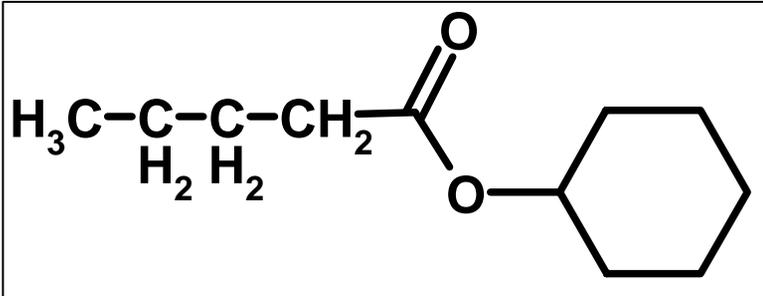
Wachse (z.B. Bienenwachs) sind Ester aus langkettigen Carbonsäuren (>C20) und langkettigen Alkoholen (>C12).

Ester aus niedrigen Alkoholen (< C4) und Carbonsäuren (< C4) werden in großem Umfang als **Lösungsmittel** eingesetzt, z.B. Essigsäureethylester ("Ethylacetat").

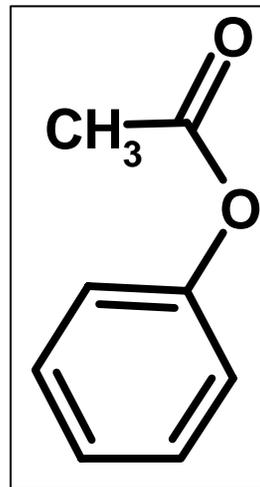
Ester aus niedrigen Carbonsäuren (~C2-C6) und Alkoholen (~C2-C8) sind **Aromastoffe** (Fruchtaromen).

Nomenklaturregeln für Ester

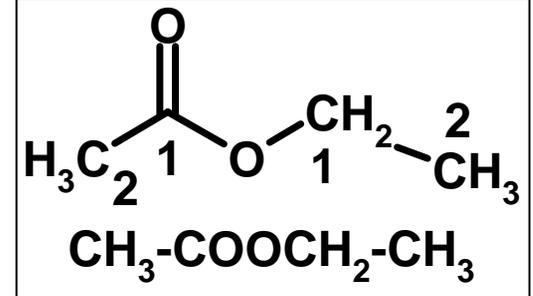
- 1) Benennung der **Carbonsäure**
- 2) Benennung des **Alkohols, Endung -yl**
- 3) **Endung -ester**
- 4) Trivialnamen: Bezeichnung als "Salz der Säure":
Alkohol mit Endung -yl, Name für Säureanion



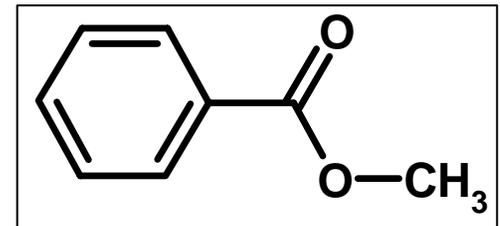
Pentansäurecyclohexylester



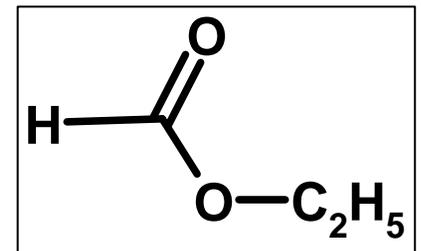
**Essigsäurephenyl-
ester (Phenylacetat)**



**Essigsäureethylester
(Ethylacetat)**

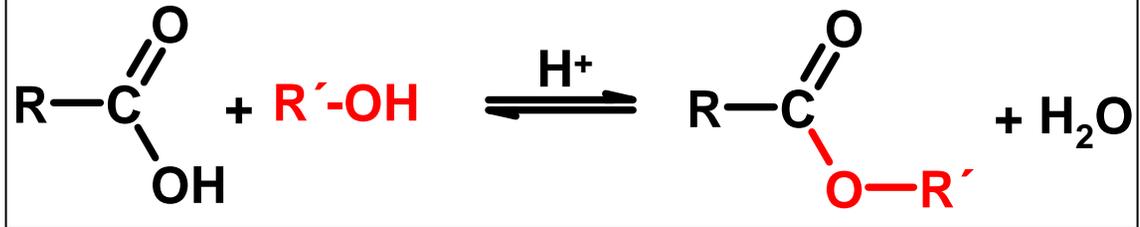


**Benzoensäuremethyl-
ester (Methylbenzoat)**



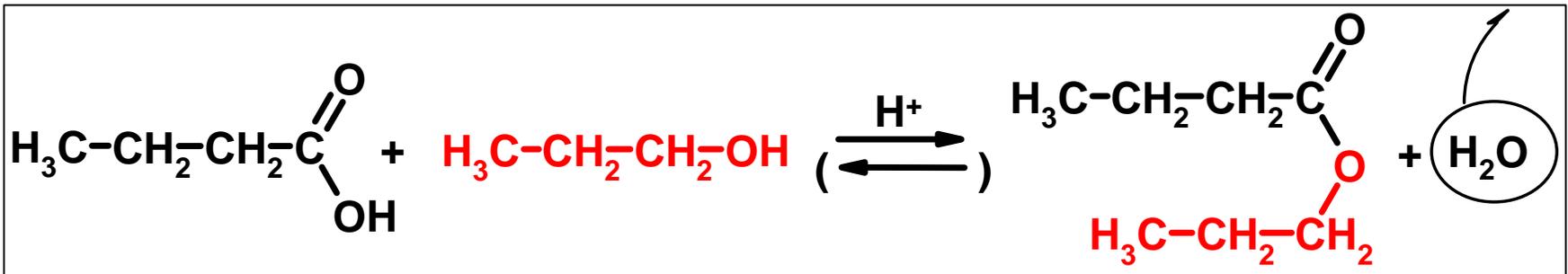
**Ameisensäureethyl-
ester (Ethylformiat)**

Herstellung von Estern



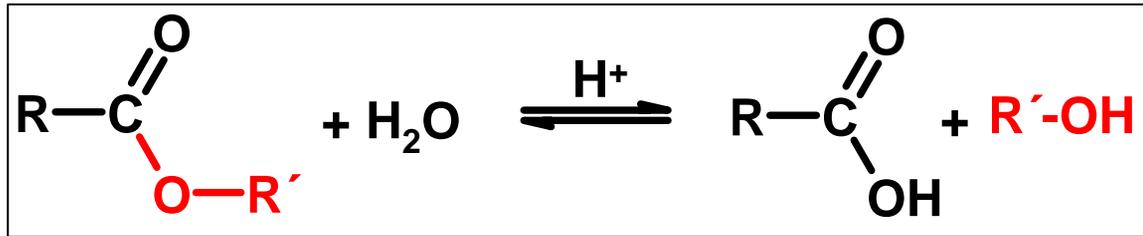
- Eine generelle Methode zur Herstellung von Carbonsäureestern ist die **sauer katalysierte** Umsetzung von **Carbonsäure und Alkohol** (*Fischer-Veresterung*).
- Die Reaktion ist eine **Gleichgewichtsreaktion**.
- Zur vollständigen Umsetzung ist die **Entfernung des entstehenden Wassers** notwendig (Trocknungsmittel, Destillation).

Beispiel: Butansäurepropylester

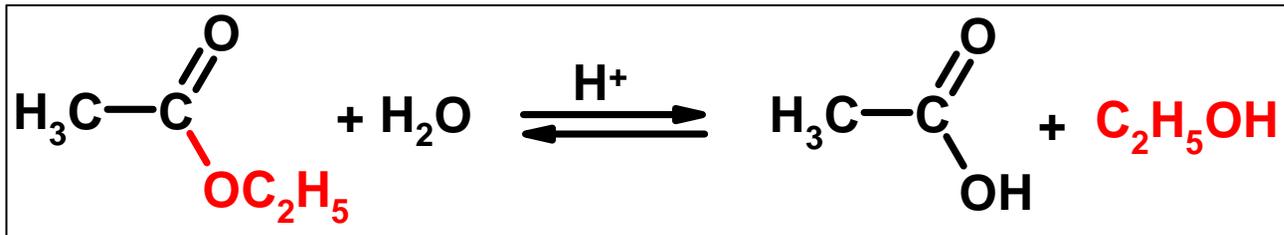


Reaktionen von Estern: saure Esterspaltung

Carbonsäureester werden durch Wasser in Gegenwart von **Säuren** wieder in Carbonsäure und Alkohol gespalten (Hydrolyse). Es kommt es zur Umkehrung der Fischer-Veresterung (Gleichgewichtsreaktion).



Beispiel: Spaltung von Essigsäureethylester

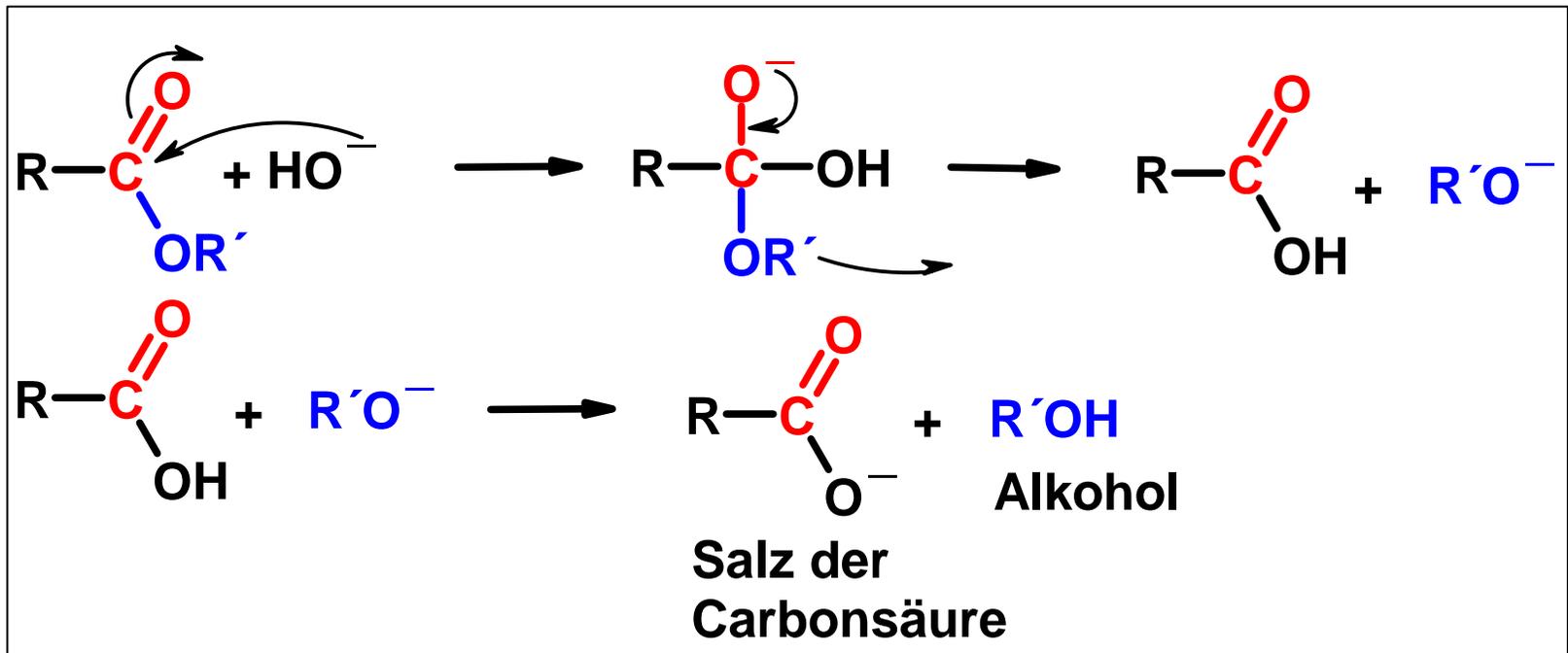


Reaktionen von Estern: basische Esterspaltung

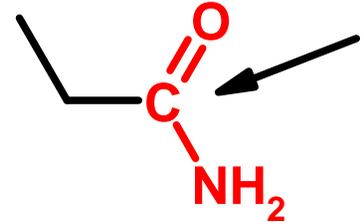
Carbonsäureester werden durch Wasser in Gegenwart von **Basen** wieder in Carbonsäure und Alkohol gespalten (Hydrolyse).

Es entstehen **Carboxylate** (Salze der Carbonsäuren), die Umkehr der Reaktion ist hier nicht mehr möglich.

Bei der Hydrolyse von Fetten mit Base entstehen die **Alkalisalze der Fettsäuren (= Seifen)** (daher: "Verseifung" von Estern).



Carbonsäureamide (Amide)



- Derivate **aus Carbonsäure und Ammoniak (Amin)**
- am wenigsten reaktive Klasse von Carbonsäurederivaten
- meist **Feststoffe**, relativ hohe Schmelz- und Siedepunkte
- Ausbildung von **Wasserstoffbrücken** möglich

Vorkommen und Verwendung von Amiden

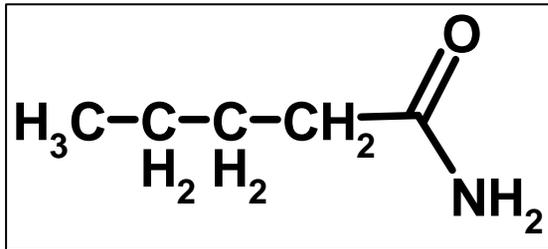
Alle **Proteine (Eiweiße)** sind **Polyamide**. Die Grundbausteine der Proteine, **Aminosäuren**, sind jeweils über **Amidbindung (-CO-NH-)** verknüpft.

Wichtige **Kunststoffe** (z.B. Perlon, Nylon) sind Polyamide.

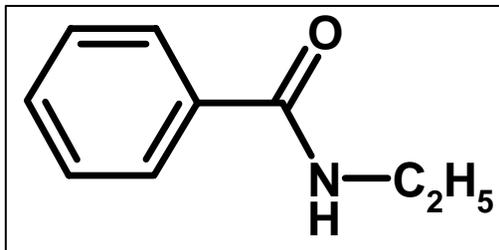
N-Substituierte Amide der Ameisensäure und Essigsäure sind wichtige Lösungsmittel, z.B. *N,N*-Dimethylformamid (DMF).

Nomenklaturregeln für Amide

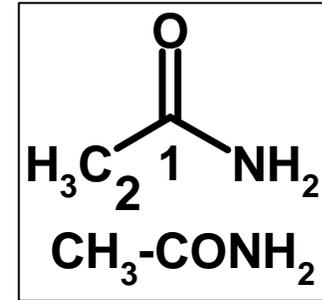
- 1) Benennung der **Carbonsäure**
- 2) Benennung der Reste am Amin
- 3) **Endung -amid**
- 4) Essigsäureamid: **Acetamid**
Ameisensäureamid: **Formamid**
Benzoessäureamid: **Benzamid**



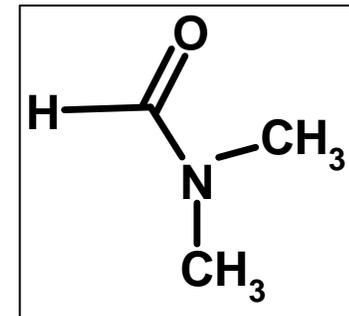
Pentansäureamid



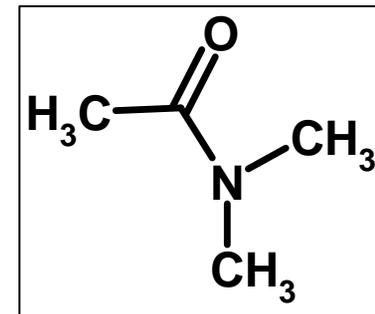
N-Ethylbenzamid



Acetamid



N,N-Dimethylformamid

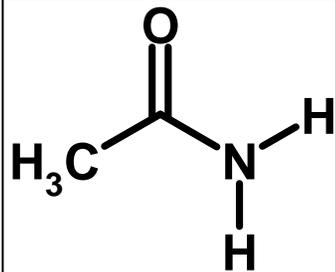
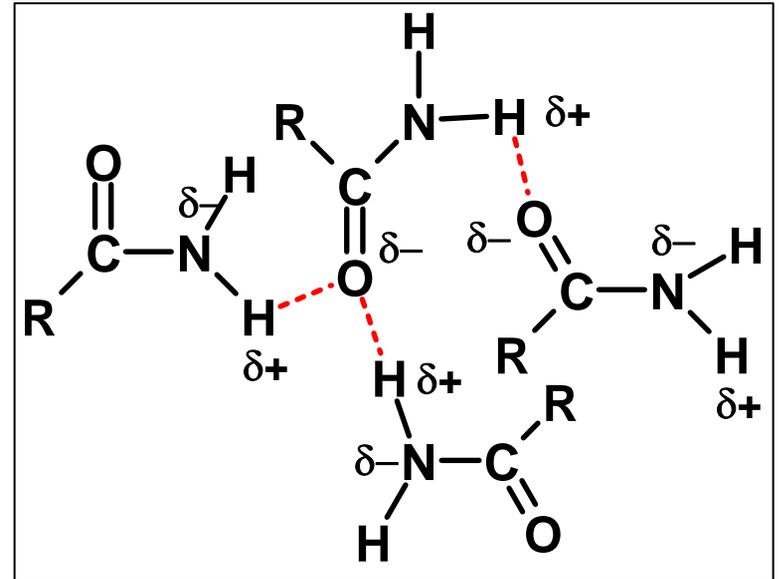


N,N-Dimethylacetamid

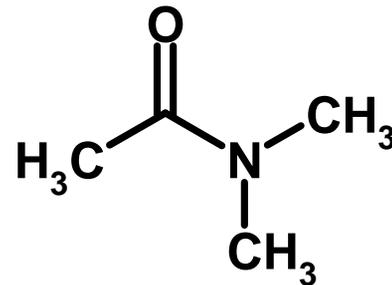
Wasserstoffbrückenbindung in Amiden

Wasserstoffbrückenbindung:

- Das positiviert Proton am N bildet H-Brücken zum stark negativierten Carbonyl-O aus.
- Bei N-disubstituierten Derivaten werden keine H-Brücken gebildet.



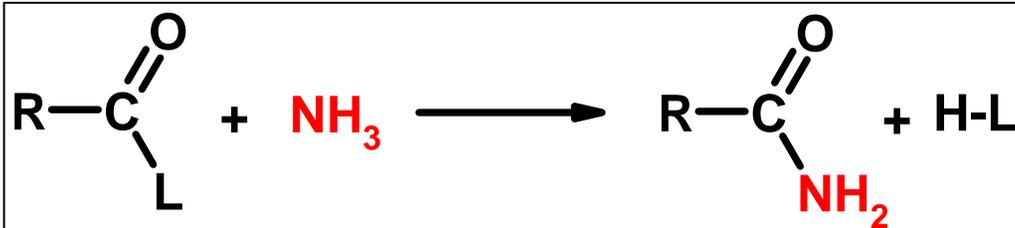
Kp 222°C
Fp 81°C
H-Brücken



Kp 165°C
Fp -20°C
keine H-Brücken

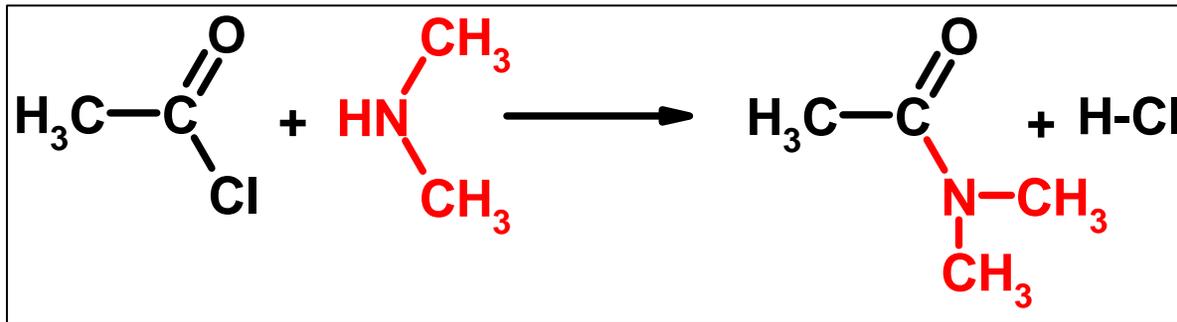
Herstellung von Amiden

Carbonsäureester werden durch **Ammonolyse** von Carbonsäurehalogeniden, -anhydriden oder -estern erhalten.



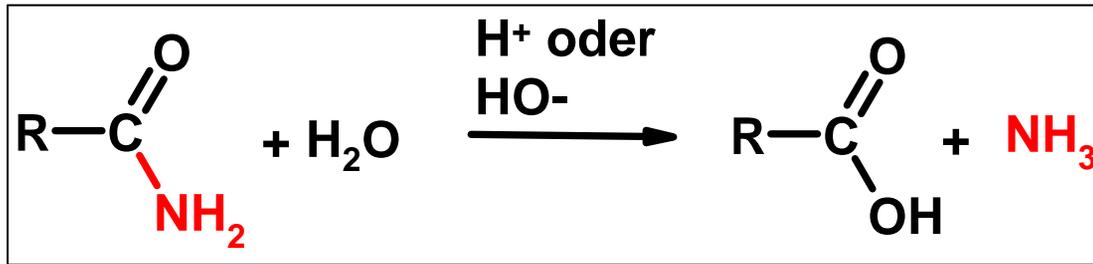
L = OR (Ester), Cl (Halogenid),
O-CO-R (Anhydrid)

Beispiel: N,N-Dimethylacetamid

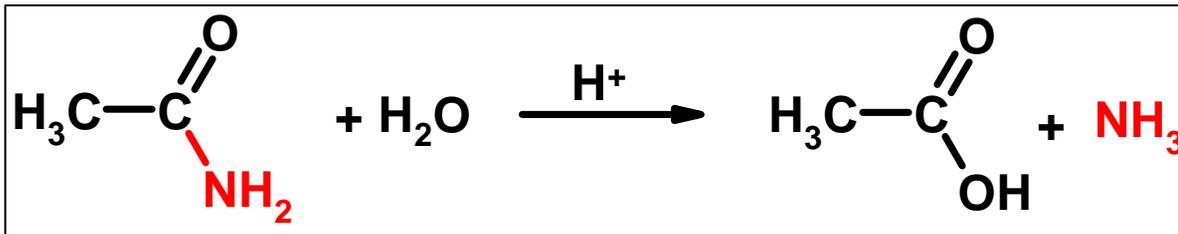


Reaktionen von Amiden: Hydrolyse

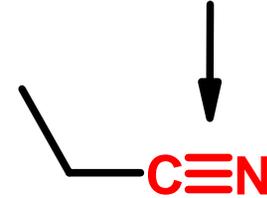
Carbonsäureamide werden (analog zu den Estern) durch Wasser in Gegenwart von Säuren oder Basen wieder in Carbonsäure und Ammoniak (Amin) gespalten (Hydrolyse).



Beispiel: Spaltung von Essigsäureamid



Carbonsäurenitrile (Nitrile)



- Derivate **aus Carbonsäure und Ammoniak**
- wenig reaktive Klasse von Carbonsäurederivaten
- relativ polare Stoffe
- keine Ausbildung von **Wasserstoffbrücken** möglich
- sp-Hybridisierung am C, Dreifachbindung zwischen C und N
- viele Nitrile sind giftig (durch Abspaltung von Cyanid (CN⁻))

Vorkommen und Verwendung von Nitrilen

Nitrile kommen als **Cyanhydrine** in der Natur vor.

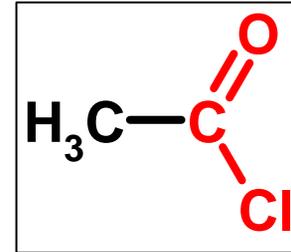
Polyacrylnitril (PAN) ist ein polymerer **Kunststoff**.

Acetonitril wird als Lösungsmittel verwendet.

Wichtige Carbonsäurederivate

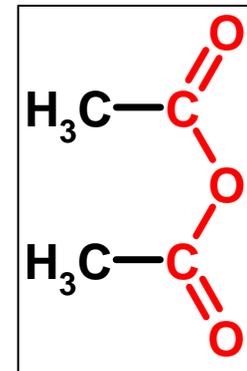
Acetylchlorid (Essigsäurechlorid)

- **ätzend**, stechender Geruch
- wasserempfindlich, setzt **HCl** frei
- wichtiges Acetylierungsmittel in der Synthesechemie



Acetanhydrid (Essigsäureanhydrid)

- **ätzend**, stechender Geruch
- wasserempfindlich, zersetzt sich zur Essigsäure
- Mio t Jahresproduktion
- in größtem Umfang als **Ausgangsstoff in der chemischen Industrie** für Ester (Ethylacetat, Butylacetate, Amylacetate) als **Lösungsmittel** und für **Celluloseacetat** (Filme, Fasern, Lacke, etc.)



Acetonitril (Essigsäurenitril)

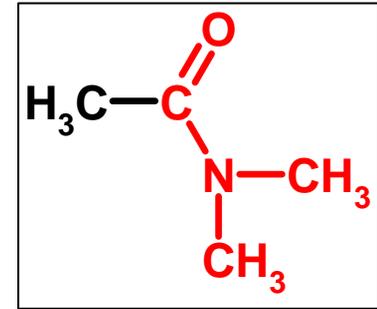
- giftige Flüssigkeit
- mit Wasser und vielen organischen Lösungsmitteln mischbar
- wichtiges Lösungsmittel



Wichtige Carbonsäurederivate

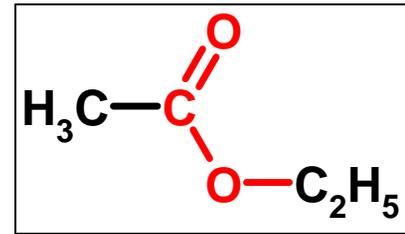
N,N-Dimethylacetamid

- viskose Flüssigkeit, hygroskopisch
- gutes Lösungsmittel
- im Gemisch mit LiCl Lösungsmittel für Cellulose



Essigsäureethylester (Ethylacetat)

- farblose Flüssigkeit
- Mio t Jahresproduktion
- wichtiges Lösungsmittel (Farben, Lacke)



“Fruchtester” (Ester niedriger Säuren und Alkohole)

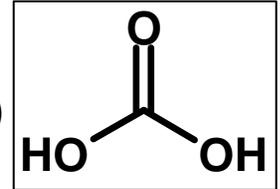
Bestandteil von Aromen in Früchten und Gewürzen

- Essigsäurepentylester: Banane
- Essigsäurehexylester: Apfel
- Essigsäureoctylester: Orange
- Buttersäureethylester: Ananas
- Buttersäurepentylester: Aprikose

Kohlensäure und Kohlensäurederivate

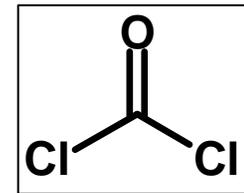
Kohlensäure: H_2CO_3

- in freiem Zustand nicht beständig (zerfällt in CO_2 und H_2O)
- Salze: Carbonate (Soda, Kalkstein, Marmor)
- CO_2 ist das Anhydrid der Kohlensäure, wichtigstes Treibhausgas
- CO_2 : in flüssiger Form zur Extraktion verwendet (z.B. Coffein)



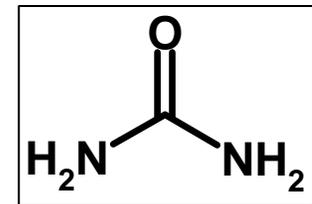
Phosgen (Kohlensäuredichlorid): Cl-CO-Cl

- extrem toxisches Gas, bei 8°C verflüssigbar
- Mio t Jahresproduktion
- wichtiger Ausgangsstoff für Isocyanate / Urethane und Farben

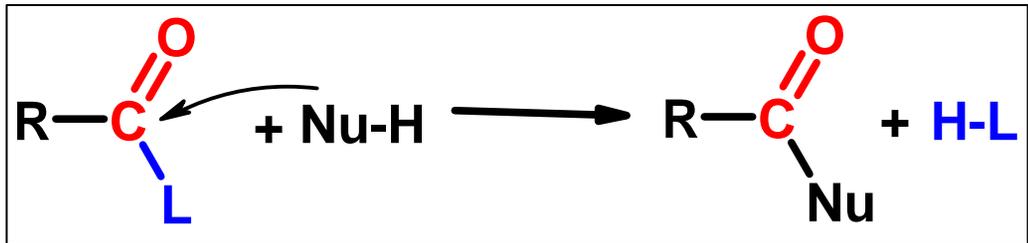
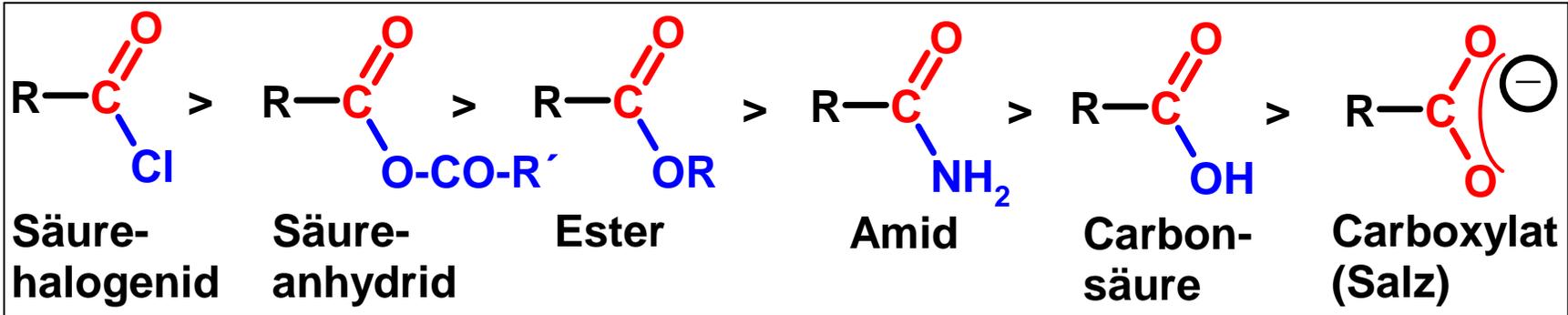


Harnstoff (Kohlensäurediamid): $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$

- Endprodukt des Eiweißabbaus im tierischen Organismus (Mensch: $\sim 25\text{-}300\text{g/d}$)
- farbloser, kristalliner Feststoff, gut wasserlöslich
- wertvolles Düngemittel
- technisch hergestellt aus CO_2 und NH_3 unter Druck

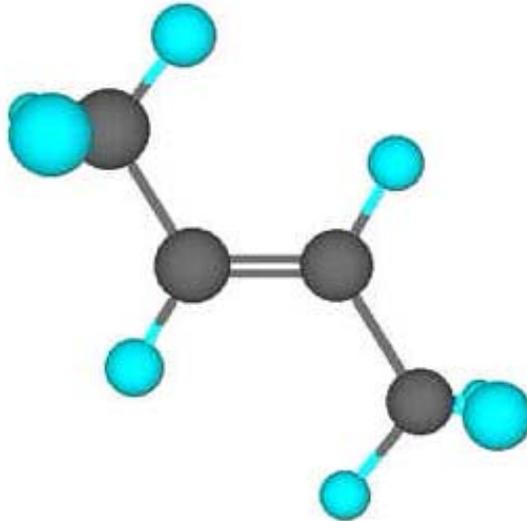


Reaktionen der Carbonsäurederivate



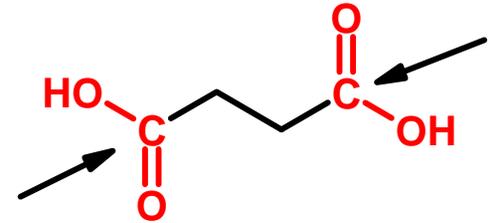
Nu	Reaktion	Produkt
HO-	Hydrolyse	Säure
RO-	Alkoholyse	Ester
NH ₂ -	Ammonolyse	Amid

ORGANISCHE CHEMIE

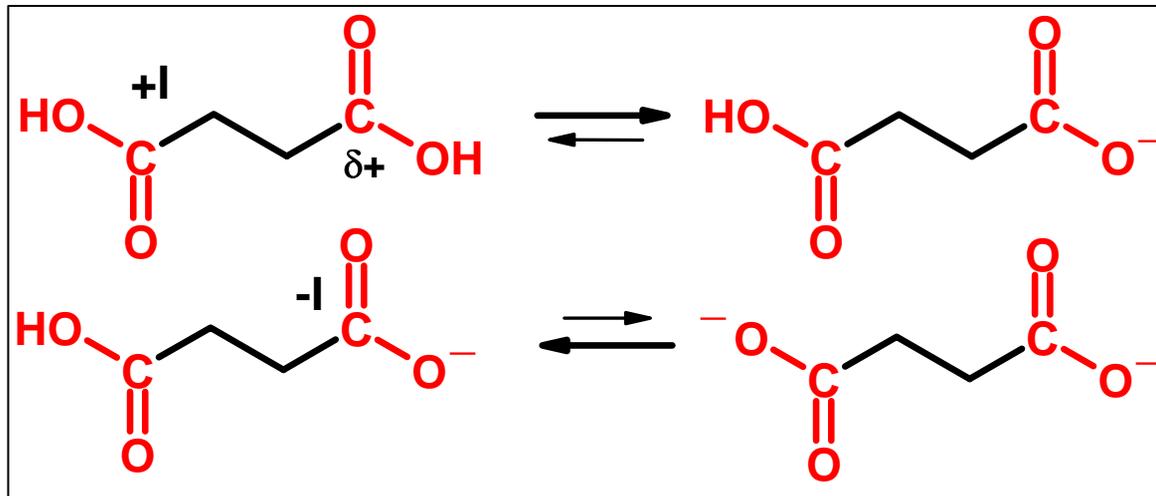


Bifunktionelle Carbonsäuren

Dicarbonsäuren



- Verbindungen mit **zwei Carboxylgruppen**
- Die **erste Säuregruppe ist stärker sauer als Monocarbonsäuren** (elektronenziehende Wirkung der zweiten COOH-Gruppe, +I -Effekt).
- Die **zweite Säuregruppe ist schwächer sauer als Monocarbonsäuren**, die bereits vorhandene negative Ladung erschwert die Dissoziation).
- bilden Monoanionen und Dianionen und die entsprechenden Salze

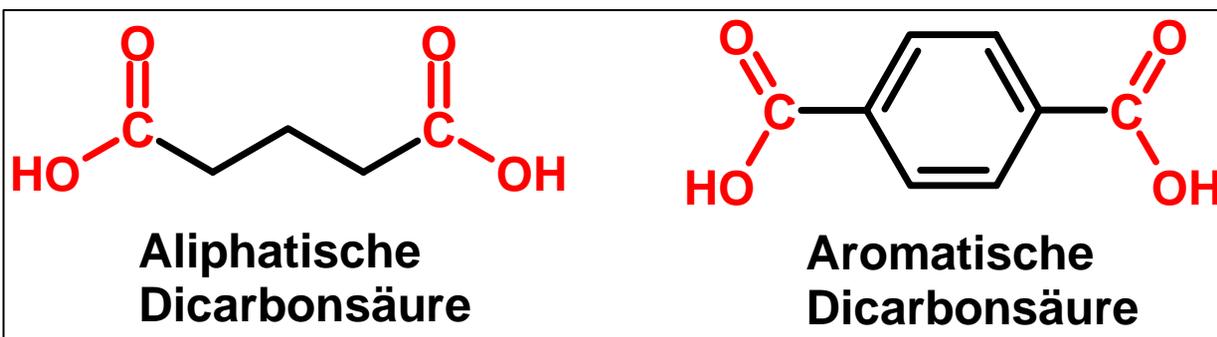


Nomenklaturregeln für Dicarbonsäuren

1) Benennung des Kohlenwasserstoffs analog zu Alkanen etc., **Endung -disäure**

2) viele **Trivialnamen**, besonders für niedrigere Dicarbonsäuren

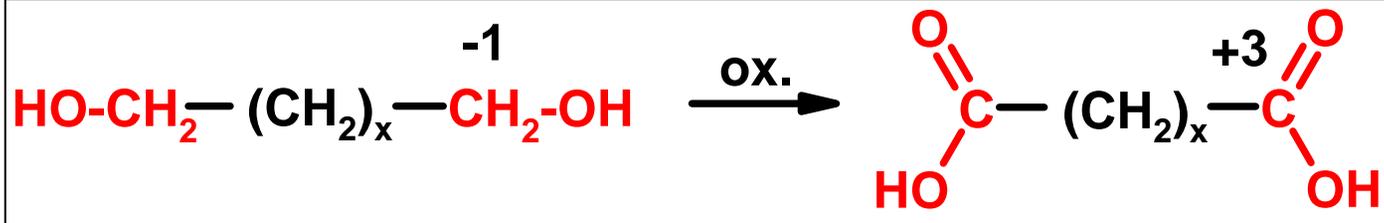
IUPAC-Name	Trivialname	Salze	Formel
Ethandisäure	Oxalsäure	Oxalate	HOOC-COOH
Propandisäure	Malonsäure	Malonate	HOOC-CH ₂ -COOH
Butandisäure	Bernsteinsäure	Succinate	HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH
Pentandisäure	Glutarsäure	Glutarate	HOOC-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH
Hexandisäure	Adipinsäure	Adipate	HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH



Herstellung von Dicarbonsäuren

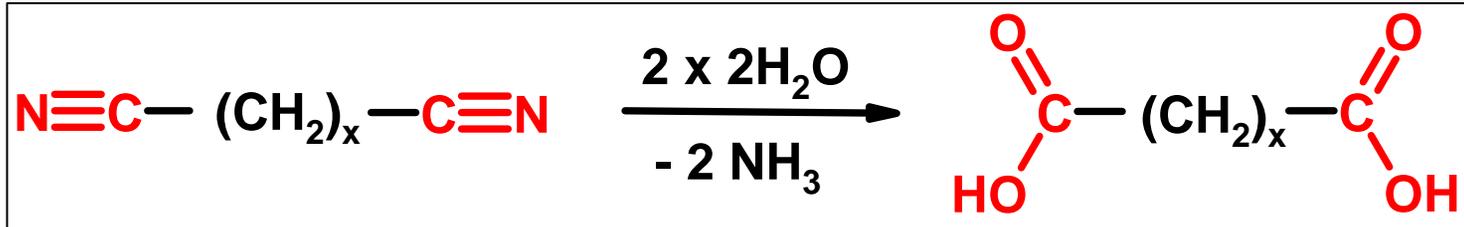
Oxidation von primären Diolen

Primäre Alkohole werden zu Carbonsäuren oxidiert (starke Oxidationsmittel, z.B. Kaliumdichromat oder Kaliumpermanganat).



Sekundäre Alkohole ergeben Ketone, können daher zur Gewinnung von Carbonsäuren nicht verwendet werden.

Verseifung von Dinitrilen



Dinitrile werden analog zu den Nitrilen über die Zwischenstufe eines Carbonsäureamids zur Dicarbonsäure verseift.

Reaktionen der Dicarbonsäuren - Erhitzen

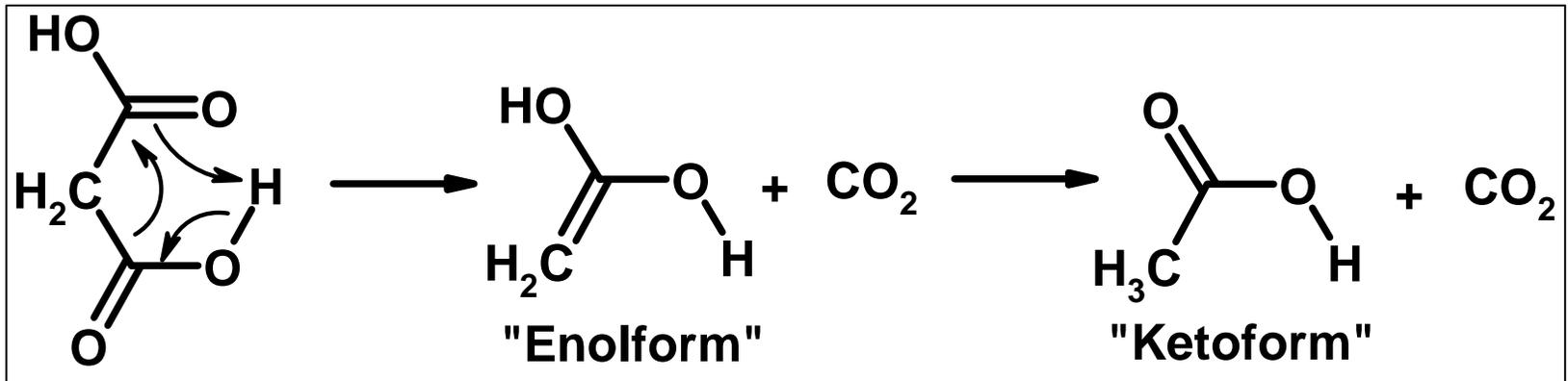
Dicarbonsäuren geben prinzipiell **dieselben Reaktionen wie Monocarbonsäuren**:

- Salzbildung mit Basen
- Bildung von Carbonsäurederivaten (Amide, Ester etc.), unterscheiden sich aber durch ihr **Verhalten beim Erhitzen**.

Oxalsäure ergibt CO und CO₂:



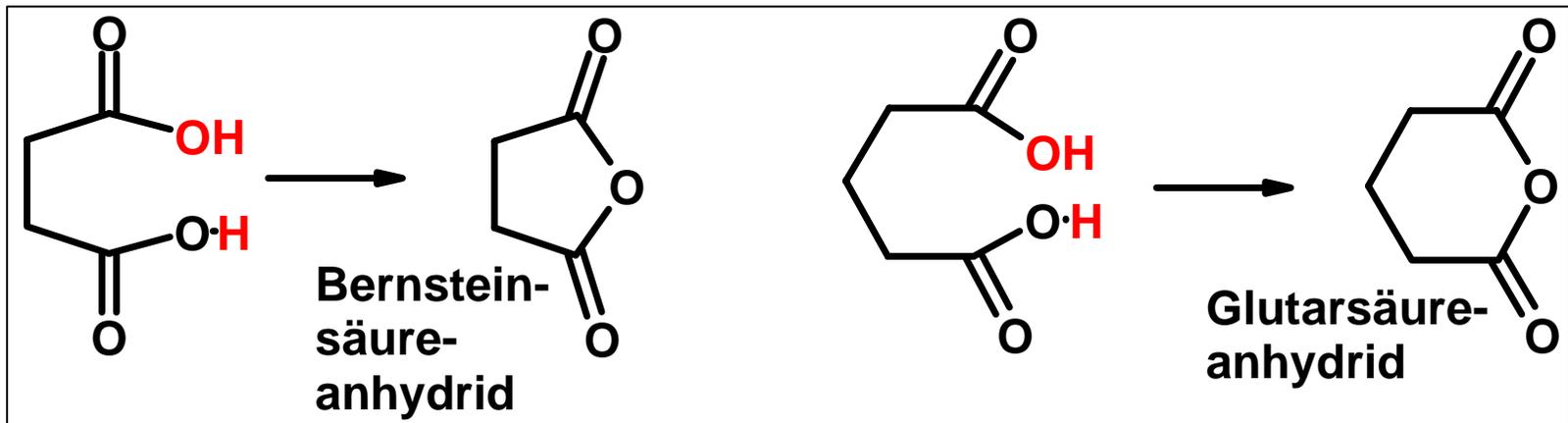
Malonsäure decarboxyliert zu Essigsäure:



Alle 3-oxo-Carbonsäuren (β -Ketosäuren) decarboxylieren sehr leicht, wobei eine cyclische Zwischenstufe durchlaufen wird.

Reaktionen der Dicarbonsäuren - Erhitzen

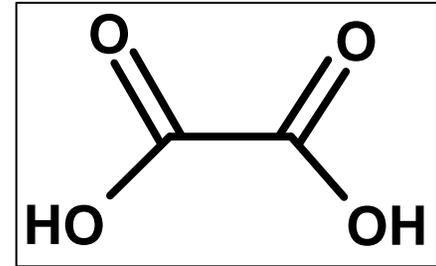
Bernsteinsäure und Glutarsäure bilden cyclische Anhydride.



Wichtige Dicarbonsäuren

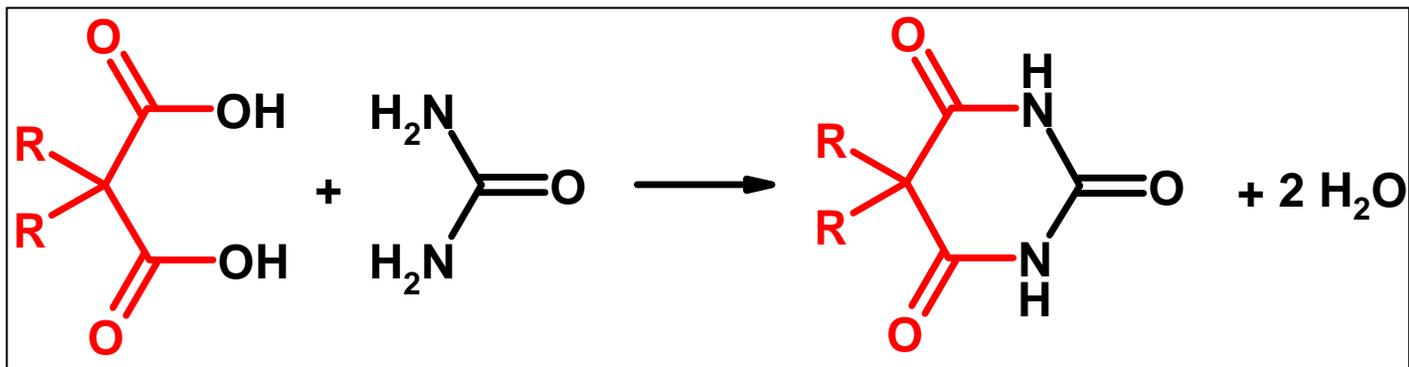
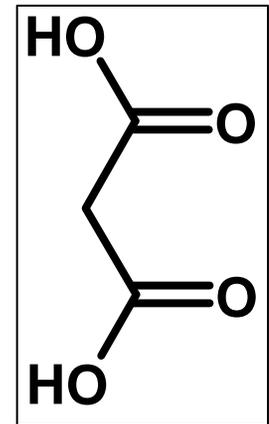
Oxalsäure

- stärker sauer als Essigsäure
- wird leicht zu CO_2 weiteroxidiert
- Vorkommen in vielen Pflanzen (Klee, Rhabarber, Spinat, Erdbeeren, Rübenblätter)
- toxische Substanz, letale Dosis ca. 4g
- bildet schwerlösliche Ca-Salze (CaC_2O_4 , Nierensteine)



Malonsäure

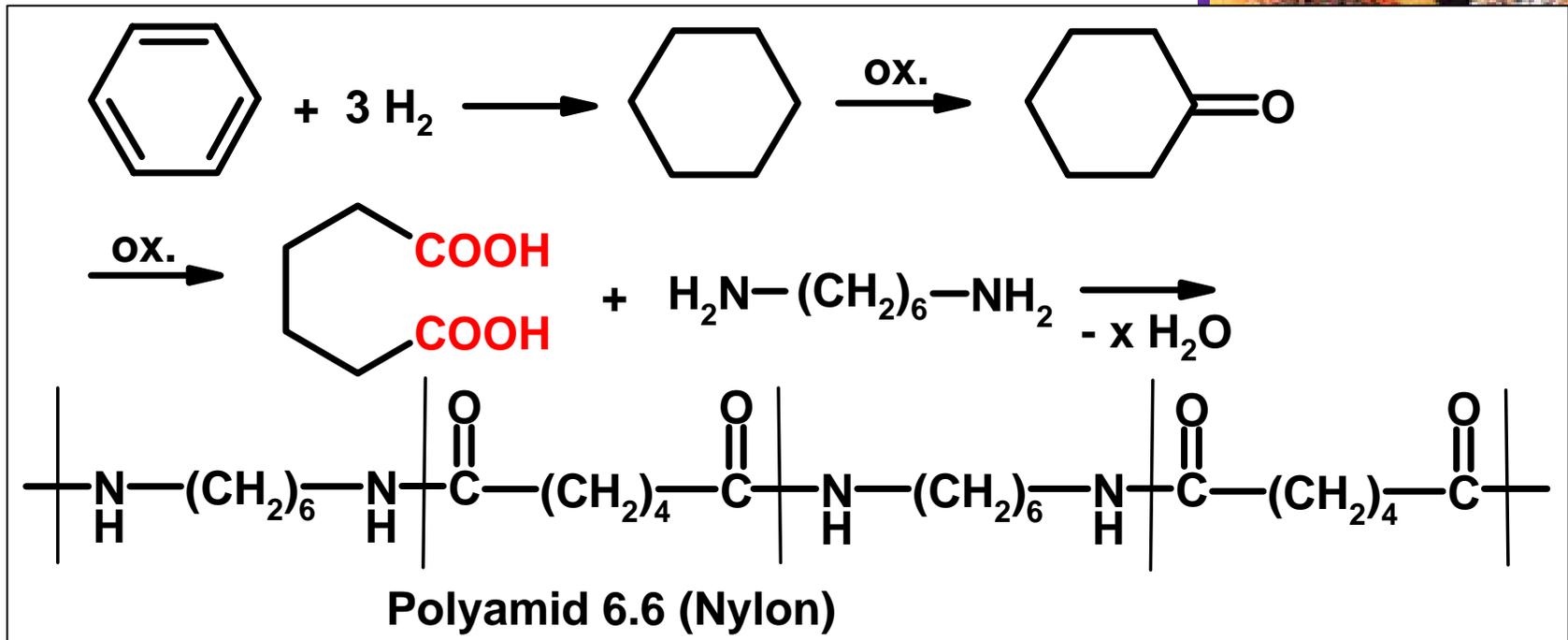
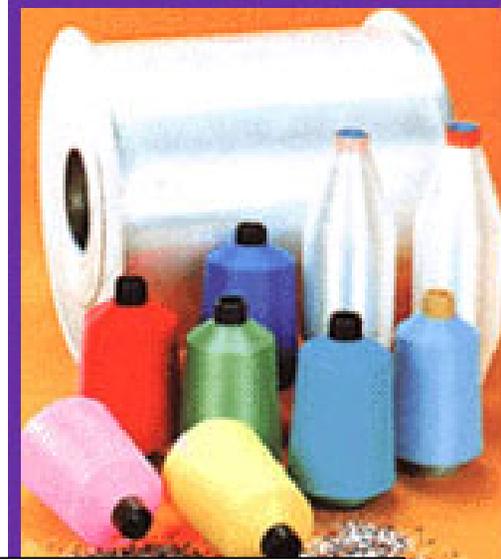
- decarboxyliert leicht zu Essigsäure
- wichtige Rolle im Stoffwechsel (Fettsäurebiosynthese)
- häufiger Ausgangsstoff in der org. Synthese
- Ausgangsstoff für Barbitursäure (cyclisches Diamid mit Harnstoff)



Wichtige Dicarbonsäuren

Adipinsäure (HOOC-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-COOH)

- Umsetzung mit Diaminen liefert lineare Polyamide (Polykondensationsreaktion)
- großtechnische Herstellung von Nylon

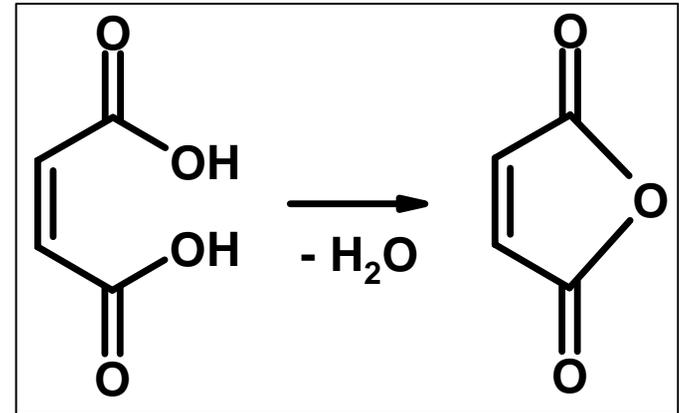


Polyamide sind wichtige Kunststoffe und chemisch sehr widerstandsfähig.

Ungesättigte Dicarbonsäuren

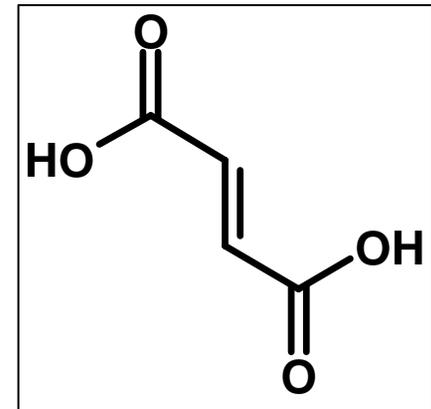
Maleinsäure

- *cis*-Butendisäure
- Schmelzpunkt 130°C
- bildet ein cyclisches Anhydrid
- Salze heißen Maleate
(Äpfelsäure: Malate, Malonsäure: Malonate)



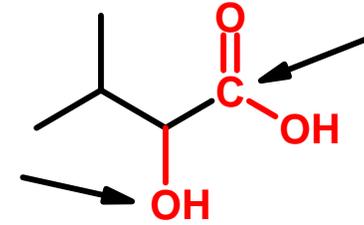
Fumarsäure

- *trans*-Butendisäure
- Schmelzpunkt 287°C
- bildet kein cyclisches Anhydrid
- Salze heißen Fumarate



Malein- und Fumarsäure sind ein klassisches Beispiel für Konfigurationsisomere (*cis* / *trans*-Isomere).

Hydroxycarbonsäuren



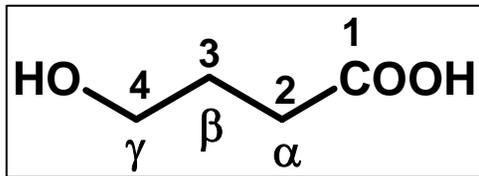
- enthalten **Carboxylgruppen** und **alkoholische OH-Gruppen**
- extrem weitverbreitet in der Natur
- geben typische Reaktionen der Carbonsäuren (Carboxylgruppe) und der Alkohole (Hydroxygruppe)

Nomenklaturregeln

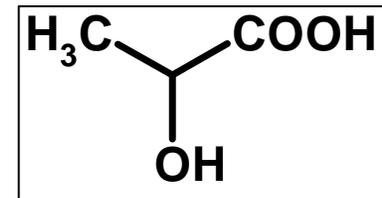
1) Benennung der Carbonsäure

2) Angabe der Position der Hydroxygruppe durch Ziffern oder griechische Buchstaben (2 = α , 3 = β , 4 = γ , 5 = δ)

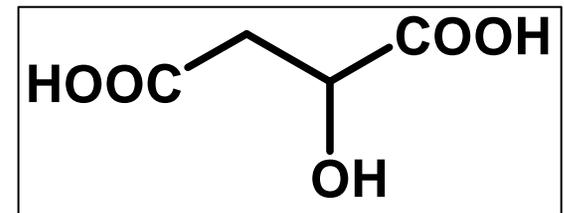
3) viele **Trivialnamen**



4-Hydroxybutansäure
 γ -Hydroxybutansäure
 γ -Hydroxybuttersäure



2-Hydroxypropansäure
 α -Hydroxypropansäure

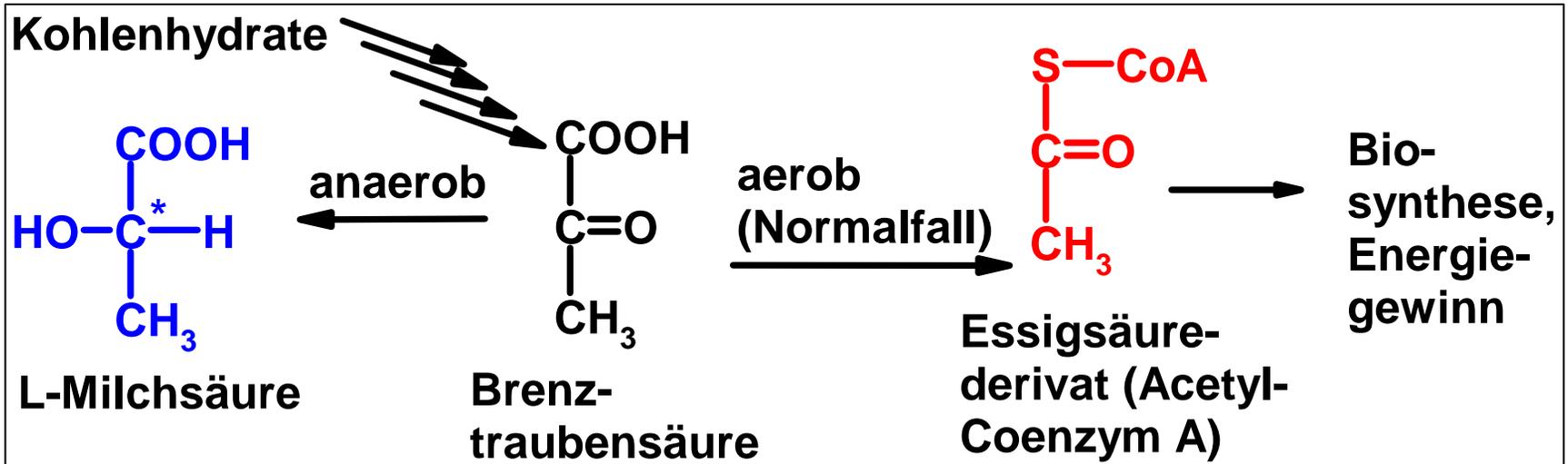
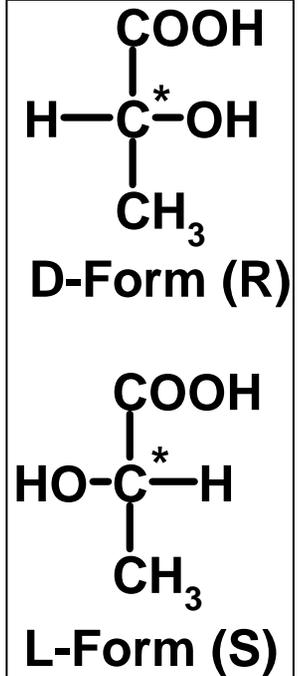


Hydroxybutandisäure

Wichtige Hydroxycarbonsäuren

Milchsäure (α -Hydroxypropansäure)

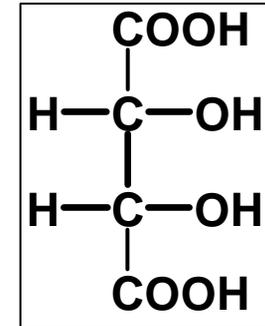
- zwei optisch aktive Formen (Enantiomere), R/S (bzw. D/L)
- wichtiges Stoffwechselprodukt
- L-Milchsäure entsteht **unter anaeroben Bedingungen im Muskel**, es wird aus Brenztraubensäure, dem Endprodukt des Kohlenhydratstoffwechsels, gebildet
- bei der Milchsäuregärung entsteht ein Racemat (optisch inaktives Gemisch aus beiden Enantiomeren)
- Salze heißen Lactate



Wichtige Hydroxycarbonsäuren

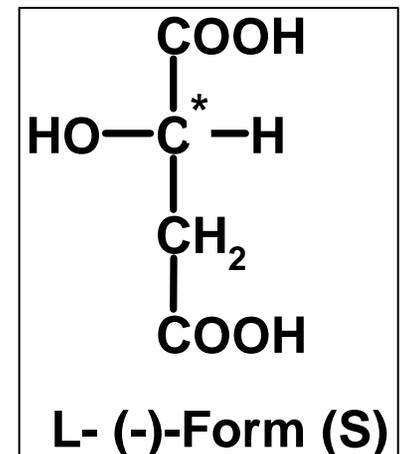
Weinsäure (Dihydroxybutandisäure)

- in Trauben enthalten, Monokaliumsalz: Weinstein
- in Brause- und Backpulvern enthalten
- Salze heißen Tartrate
- besitzt 2 asymmetrische Kohlenstoffe, bildet zwei optisch aktive Formen und eine optisch inaktive *meso*-Form



Äpfelsäure (α -Hydroxybutandisäure)

- zwei optisch aktive Formen (Enantiomere), R/S bzw. D/L
- L-Äpfelsäure ist ein wichtiges Stoffwechselprodukt
- enthalten in (unreifen) Früchten
- Salze heißen Malate.



Wichtige Hydroxycarbonsäuren

Zitronensäure (2-Hydroxypropan-1,2,3-tricarbonsäure)

- optisch inaktiv (Spiegelebene)
- häufigste Säure in Pflanzenbereich
- bis zu 8% in unreifen Zitrusfrüchten, ~0.25% in Frischmilch
- lebenswichtiges Stoffwechszwischenprodukt: Im Citratzyklus (Zitronensäurezyklus) wird Acetyl-Coenzym A - ein Essigsäurederivat, das durch Abbau von Fetten / Kohlenhydraten / Proteinen entsteht - unter Energiegewinn zu CO₂ und H₂O umgesetzt.
- Salze heißen Citrate.
- Gewinnung: Vergärung von Stärke oder Melasse mittels *Aspergillus niger* oder Hefe
- Verwendung: 60% Lebensmittelindustrie

